

# ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ С ПРИМЕСЬЮ ИОНОВ ПРАЗЕОДИМА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ ВОЗБУЖДЕНИЯ

*Киселев С. А., Пустоваров В. А.*

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

[sviat-kiselev@yandex.ru](mailto:sviat-kiselev@yandex.ru)

**Аннотация.** В работе исследованы спектроскопические свойства легированных ионами празеодима соединений  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Pr}^{3+}$  (1%). Изучено излучение при рентгеновском и импульсном катодном возбуждении, возбуждение фотолюминесценции в области 3,5 – 6,0 эВ. Для исследуемого материала были обнаружены быстрые  $4f^45d - 4f^2$  излучательные переходы с наносекундной кинетикой ( $\tau \approx 16$  нс). Проведен анализ  $4f^2 - 4f^2$  переходов и люминесценции дефектов в видимой и ближней ИК областях. Проведены измерения кривой термовысвечивания, рассчитаны параметры ловушек носителей заряда.

**Ключевые слова:** литиевые бораты, люминесценция, редкоземельные ионы, празеодим, межконфигурационные переходы, внутриконфигурационные переходы, нейтронные детекторы, термостимулированная люминесценция.

## LUMINESCENCE OF $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ DOPED WITH PRASEODYMIUM IONS UNDER VARIOUS TYPES OF EXCITATION

*Kiselev S.A., Pustovarov V.A.*

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

[sviat-kiselev@yandex.ru](mailto:sviat-kiselev@yandex.ru)

**Abstract.** This paper reports the spectroscopic properties of praseodymium-doped borates,  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Pr}^{3+}$ (1%). Emission upon X-ray and cathode beam excitation as well as photoluminescence excitation spectra in region of 3.5 – 6.0 eV were studied. For this  $\text{Pr}^{3+}$ -doped triple borates, the  $4f^45d - 4f^2$  radiation transitions with nanosecond decay kinetics ( $\tau \approx 16$  ns) were detected. Besides both the  $4f^2 - 4f^2$  transitions and defect-related luminescence in visible and near IR regions were analyzed. Thermoluminescence glow was measured and parameters of charge carriers traps were determined.

**Key words:** lithium borates, luminescence, rare earth ions, praseodymium, intraconfigurational transitions, interconfigurational transitions, neutron detectors, thermally stimulated luminescence.

## ВВЕДЕНИЕ

Особый интерес исследовательских работ был уделен литий-гадолиниевым боратам  $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$  [1]. Прежде всего, материал важен в связи с перспективами применения в качестве материала для регистрации нейтронов сцинтилляционным методом из-за присутствия элементов с высоким сечением взаимодействия с нейтронами [2]. Гадолиний в этом соединении может быть эффективно заменен другими редкоземельными элементами либо иттрием (Y). Этот элемент крайне распространен из-за лучших физических свойств и большей доступности [3]. Соединения  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  с различными примесями активно изучаются, как, например, в источниках [4, 5]. Редкоземельные примеси, такие как Ce, Eu, Er исследуются с особым вниманием [6, 7]. Наиболее перспективными из них являются ионы  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$  [4]. Другие системы с этими примесями, например, кристаллы  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+}$  используются в качестве керамических сцинтилляторов в компьютерной томографии [8]. Более современные методы медицинской томографии, в частности ПЭТ, заинтересованы в кристаллах с большим световыходом и низким послесвечением. Материалы же с примесью ионов празеодима в дополнение к сдвигу полосы излучения в более высокоэнергетическую область [3], позволяют создавать более быстрые кристаллы со временем высвечивания меньше, чем у ионов  $\text{Ce}^{3+}$  (30-70 нс) [4,5].

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Поликристаллические образцы  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  были синтезированы влажным химическим методом [9]. Образцы аттестованы методами Фурье-, Рамановской спектроскопии и рентгеновской дифракцией порошков – XRD (X-ray powder diffraction). В соответствии с источником [9], дифрактограммы исследуемых образцов полностью совпадают с дифрактограммами выращенных монокристаллов  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ . Исследования объектов проводились с применением различных методик с поправкой на спектральную чувствительность детекторной системы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

Спектры *фотолюминесценции* (ФЛ) (Рис. 1, слева) и СВЛ (Рис. 1, справа) измерялись при комнатной температуре в лаборатории физики твердого тела, ФТИ УрФУ. Спектры стоксовской фотолюминесценции при различных энергиях возбуждающих фотонов, а также спектры рентгено- и катодолуминесценции (Рис. 2) содержат набор широких полос и линий, соответствующих

радиационным переходам в ионах  $\text{Pr}^{3+}$ , а также полосу люминесценции, связанную с дефектом. Все излучательные переходы и электронные состояния ионов  $\text{Pr}^{3+}$  определялись с помощью энергетической диаграммы Дике для иона  $\text{Pr}^{3+}$  [10]. При энергиях возбуждения 4,66, 4,84, 5,12 эВ хорошо наблюдается широкая полоса излучения с максимумом в видимой области при 540 нм. Эта полоса соответствует люминесценции дефектов и, кроме того, имеет плечо на 605 нм, образованное за счет внутриконфигурационных переходов  $4f^2 - 4f^2$ . При энергии возбуждающих фотонов 5,12 эВ существует широкая полоса излучения в области 300-420 нм, которая относится к люминесценции дефектов.

Спектры возбуждения ФЛ, выполненные для основных полос излучения  $d - f$  и  $f - f$  люминесценции, указывают на максимальную эффективность возбуждения при энергии фотонов 5,2 эВ (240 нм). Согласно энергетической диаграмме ионов  $\text{Pr}^{3+}$  [10], энергетический диапазон  $4f^1 5d$  ниже уровня  $^1S_0$ . По СВЛ и ФЛ можно сделать вывод, что возможны три канала излучения: кроме  $d - f$  и  $f - f$  переходов активно проявляет себя люминесценция, связанная с дефектом.

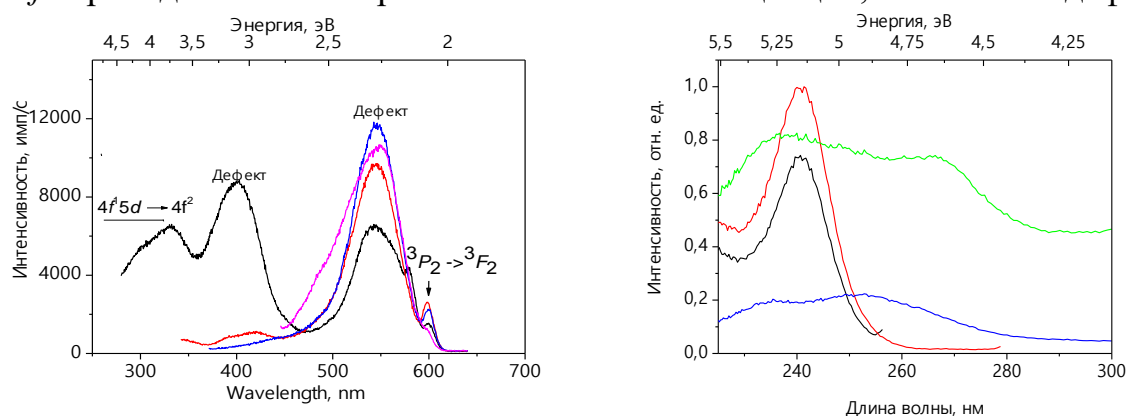


Рисунок 1 – Слева: спектры фотолюминесценции  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3: \text{Pr}^{3+}$  при различной длине волны возбуждения  $\lambda_{\text{возб}}$ : 242 нм (черный), 256 нм (красный), 266 нм (синий), 300 нм (розовый),  $T=295$  К. Справа: спектры возбуждения ФЛ, измеренные в различных диапазонах излучения:  $\lambda_{\text{эмиссии}} = 270$  нм (черный), 300 нм (красный), 450 нм (синий), 605 нм (зеленый).  $T=295$  К

В спектре рентгенолюминесценции широкие полосы в УФ-области (270-310 нм), возбуждаемые импульсом синхротронного излучения, накладываются на межконфигурационные переходы (Рис. 2, слева). Эти переходы являются излучением из низшего  $4f^1 5d$  возбужденного состояния иона  $\text{Pr}^{3+}$  в мультиплеты основных состояний конфигурации  $4f^2$ . Узкие линии в видимой области соответствуют внутриконфигурационным переходам  $4f^2 - 4f^2$  в ионах  $\text{Pr}^{3+}$ . Идентификация переходов  $4f^2 - 4f^2$  на основе диаграммы Дике [10] показана на Рис. 2, слева. Как и в спектрах ФЛ, можно наблюдать набор широких полос излучения в области  $\sim 400$ -500 нм, которые считаются люминесценцией дефектов.

На Рис. 2, справа показаны времяразрешенные спектры *импульсной катодолюминесценции*, измеренные при  $T = 295$  К. Спектры были сняты в пределах двух независимых временных окон после выстрела возбуждающего катодного луча. Спектр, взятый в «быстром» окне, показывает только наличие излучения  $4f^4 5d - 4f^2$ . Пик 605 нм является хорошо видимой линией излучения перехода  $^3P_2 - ^3F_2$ . Эта линия прекрасно коррелирует с рентгено- и фотолюминесценцией, показанными выше.

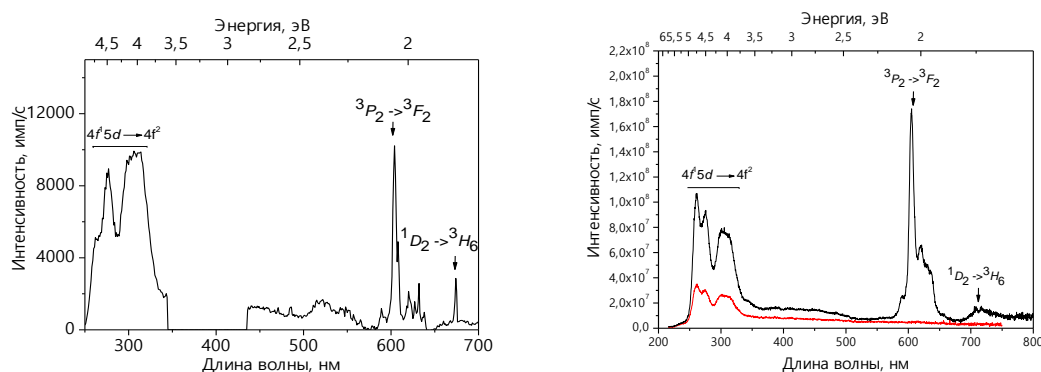


Рисунок 2 – Слева: спектры рентгенолюминесценции  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Pr}^{3+}$ , возбужденной импульсом синхротронного излучения,  $T = 295$  К. Справа: спектры катодолюминесценции  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Pr}^{3+}$ , записанные в "медленном – 0-2 мс" (черный) и "быстром – 0-32 нс" временном окне (красный),  $T = 295$  К

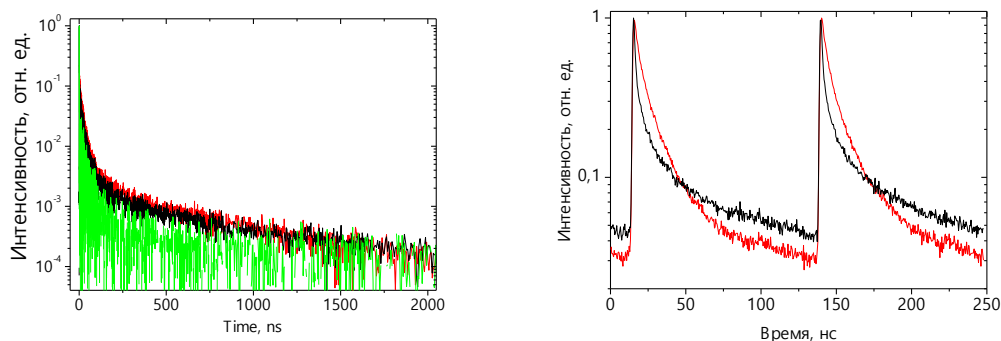


Рисунок 3 – Слева: кинетика затухания ИКЛ, записанная при изучении  $4f^4 5d - 4f^2$  излучения в  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Pr}^{3+}$  при 260 нм (черный), 275 нм (красный) и 400 нм (зеленый). Справа: Кинетика затухания РЛ, записанная при изучении  $4f^4 5d - 4f^2$  излучения  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Pr}^{3+}$  при 275 нм (красный) и 400 нм (черный) возбужденного высокочастотным рентгеновским синхротронным излучением.  $T = 295$  К

Измерения *кинетики распада люминесценции* подтверждают данные спектроскопии ИКЛ, представленные на Рис. 3, слева. Кинетика РЛ, записанная для излучения  $4f^4 5d - 4f^2$  при возбуждении импульсами рентгеновского синхротронного излучения высокой частоты (8 МГц), представлена на Рис. 3, справа. Графики кинетики ИКЛ характеризуются двумя экспоненциальными стадиями без какой-либо заметной стадии перехода. Доминирует быстрый

компонент с постоянной времени 10,1 нс. Более медленный компонент распада имеет время жизни около 70 нс. Вклад медленной  $\mu$ s-компоненты составляет порядка  $10^{-3} - 10^{-4}$ . Кинетика распада рентгенолюминесценции (Рис. 3, справа) также может быть описана двухэкспоненциальной аппроксимацией. Время затухания быстрой компоненты составляет 16,7. Влияние медленного  $\mu$ s-компонента оказывает влияние на порядок больше, чем в кинетике распада ИКЛ.

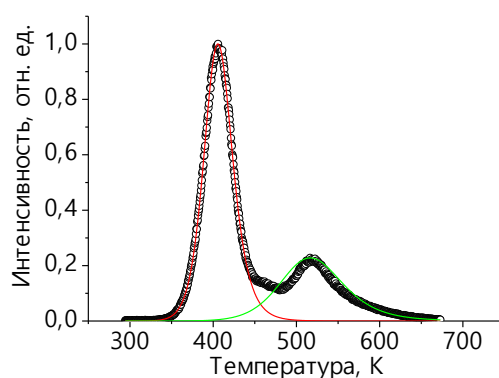


Рисунок 4 – Кривая термовысвечивания (кружки) и аппроксимирующие кривые (красная, зеленая)  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Pr}^{3+}$  при рентгеновском облучении при  $T = 295 \text{ K}$

Исследование *термостимулированной люминесценции* (Рис. 4) показывает рекомбинацию носителей заряда на дефектах. Аппроксимация проводилась с использованием аналитического выражения для общего порядка кинетики [11]. По полученным параметрам можно получить информацию об энергетической глубине ловушек носителей и численном значении частотного фактора. Оба пика характеризуются кинетикой порядка  $b = 2$ . Энергия активации первого пика ( $T_{\max} = 405 \text{ K}$ ) составляет  $\Delta E = 1,17 \text{ эВ}$  с частотным коэффициентом  $s = 5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ . Второй пик  $T_{\max} = 515 \text{ K}$  имеет параметры:  $\Delta E = 0,82 \text{ эВ}$  и  $s = 7 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Порошки  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ , легированные празеодимом, были получены влажным химическим методом. Оптические свойства были исследованы по спектрам ФЛ, возбуждения ФЛ, РЛ, КЛ и ТСЛ образцов. По спектрам излучения при различных типах возбуждения возможны три канала излучения:  $d-f$ ,  $f-f$  и связанная с дефектами люминесценция. Наблюдались межконфигурационные переходы  $4f^15d - 4f^2$  в УФ-области. Исследованиями кинетики затухания люминесценции установлено время затухания  $\tau \approx 16 \text{ нс}$ . Наиболее заметными из внутриконтинуальных  $4f^2 - 4f^2$  переходов являются  $^3\text{P}_2 - ^3\text{F}_2$  (605 нм) и  $^1\text{D}_2 - ^3\text{H}_6$  (665 нм). Исследование дефектной люминесценции (двух широких полос излучения в области 400 и 550 нм) показывает эффективный перенос энергии от

примесного центра к дефекту, что создает конкурентный канал захвата носителей заряда. Благодаря термолюминесцентным измерениям рассчитаны параметры ловушек носителей заряда. Все эксперименты подтверждают возможность применения исследуемых образцов в качестве быстрых трансформаторов энергии в различных системах детектирования.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ogorodnikov I.N., Pustovarov V.A. Luminescence of  $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$  crystals upon ultraviolet and inner-shell excitations // *Journal of Luminescence*. – 2013. – № 134. – P. 113-125.
2. Performance and characteristics of a new scintillator / Czirr J.B., Mac Gillivray G.M., Mac Gillivray R.R., Seddon P.J. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*. – 1999. – № 424. – P. 15-20.
3. Kiliaan H.S., Blasse G. A study of the sensitizer in the luminescent systems  $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_2\text{SO}_4\text{:Bi,Tb}$  and  $\text{Li}_6(\text{Y,Gd})(\text{BO}_3)_3\text{:S,Tb}$  ( $\text{S}=\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$  or  $\text{Bi}^{3+}$ ) // *Materials Chemistry and Physics*. – 1987. – № 18. – P.155-170.
4. Concentration dependence of luminescence properties in praseodymium and praseodymium/ytterbium-doped lutetium double phosphates / Legendziewicz J., Guzik M., Cybin'ska J. // *Optical Materials*. – 2008. – № 30. – P. 1667-1671.
5. Spectroscopic properties of  $\text{Er}^{3+}$  ions in  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  crystal / Zhao Y.W., Gong X.H., Chen Y.J., Huang L.X., Lin Y.F., Zhang G., Tan Q.G., Luo Z.D., Huang Y.D. // *Applied Physics B Lasers and Optics*. – 2007. – № 88. – P.51-55.
6. Growth and spectroscopic properties of  $\text{Yb}^{3+}$ -doped  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  single crystal / Brenier A., Yoshikawa A., Lebbou K., Jouini A., Aloui-Lebbou O., Boulon G., Fukuda T. // *Journal of Luminescence*. – 2007. – № 126. – P.547-550.
7. Thermally stimulated luminescence mechanism of  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{:Eu}^{3+}$  single crystals / Yavetskiy R., Tolmachev A., Dubovik M., Dolzhenkova E., Korshikova T. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – № 429. – P.185-187.
8. Interconfigurational 5d – 4f luminescence of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$  in  $\text{Ca}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$  / Trevisani M., Ivanovskikh K.V., Piccinelli F., Speghini A., Bettinelli M. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2012. – № 24. – P.1-8.
9. Preparation and study of  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  and  $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$  double borates / Tichy-Rács É., Péter Á., Horváth V., Polgár K., Lengyel K., Kovács L. // *Materials Science Forum*. – 2013. – №729. – P. 493-496.
10. Srivastava A.M. Aspects of  $\text{Pr}^{3+}$  luminescence in solids // *Journal of Luminescence*. – 2016. – № 169. – P.445-449.

11. On the resolution of overlapping peaks in complex thermoluminescence glow curves / Kitis G., Gomez-Ros J.M., Tuyn J.W.N. // Applied Physics D. – 1998. – № 31. – P.2636-2641.